

LEWISSÄURE-KATALYSIERTE CYCLODIMERISATION VON

3, 3-DIMETHYLCYCLOPROPEN

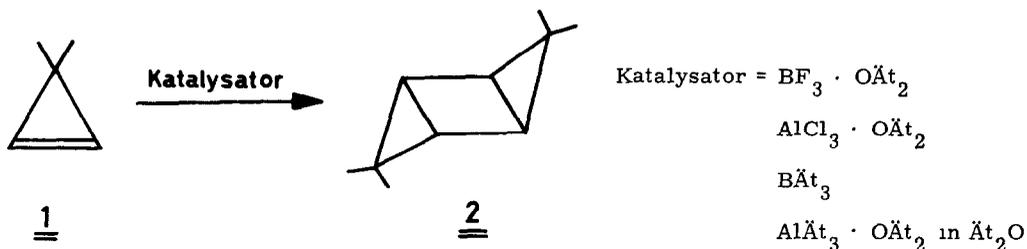
Paul Binger und Hannelore Schäfer

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

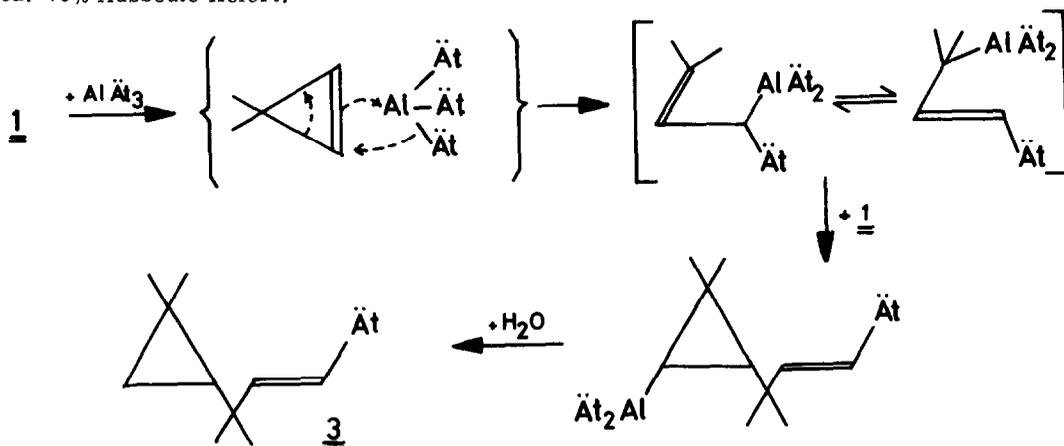
D-433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

(Received in Germany 28 October 1975; received in UK for publication 18 November 1975)

Cyclopropene konnten bisher an Übergangsmetallverbindungen<sup>1, 2)</sup>, an basischen Katalysatoren (Zeoliten)<sup>3)</sup> sowie mittels UV-Belichtung<sup>4)</sup> cyclodimerisiert werden. Die Reaktionen verlaufen über Metalla-cyclopentan-Derivate<sup>5)</sup>, über Carbanionen<sup>3)</sup> oder über Radikale<sup>4)</sup>. Die jetzt von uns gefundene Cyclodimerisation des 3, 3-Dimethylcyclopropens (1)<sup>6)</sup> zum trans-3, 3, 6, 6-Tetramethyl-tricyclo  $\left[3.1.0.0^{2,4}\right]$  hexan (2) erfolgt in Gegenwart katalytischer Mengen von Lewisäuren. Diäthyläther-trifluorboran, Diäthyläther-Aluminiumtrichlorid oder Triäthylboran bzw. Diäthyläther-triäthylaluminium in Äther wandeln 1 bei Raumtemperatur in Ausbeuten bis zu 94% in reines 2 um. Als Nebenprodukte bilden sich lediglich höhermolekulare, im Vakuum nicht destillierbare Öle. Beispielsweise erhält man aus 1 mol 1 in Gegenwart von 0.03 mol Diäthyläther-trifluorboran innerhalb von 2 Stunden in exothermer Reaktion 0.415 mol 2. Die Reaktion verläuft vermutlich über kationische Zwischenstufen.



Mit dem dimeren Triäthylaluminium in Pentan reagiert 1 dagegen stöchiometrisch. Aus zwei mol 1 und einem mol Triäthylaluminium entsteht eine Aluminiumverbindung, die nach der Hydrolyse das einheitliche 2-Methyl-2-(2,2-dimethylcyclopropyl)-trans-hex-3-en (3) in ca. 70% Ausbeute liefert.



Dieser Reaktionsverlauf entspricht der bekannten Addition von Triäthylboran an 1-Methylcyclopropen<sup>7)</sup>.

Die Kohlenwasserstoffe 2 und 3 wurden durch ihre IR-, MS- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren identifiziert. Die trans-Konfiguration für 2 ergibt sich vor allem aus dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das ein Singulett bei 9.00 ppm für die Vierringprotonen besitzt. Aus dem IR-Spektrum von 3 geht hervor, daß nur trans-C=C-Bindungen vorliegen.

Auch andere Cyclopropene werden wie 1 an Lewisäuren cyclodimerisiert. 1-Methylcyclopropen geht z. B. in Anwesenheit von Diäthyläther-trifluorboran in zwei isomere trans-Dimethyl-

tricyclo-[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]-hexane über. Triäthylboran reagiert dagegen mit 1-Methylcyclopropen unter ringöffnender 1,1-Addition<sup>7)</sup> Cyclodimerisationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Lewisäuren konnten bisher nur in Ausnahmefällen wie z. B. beim 2-Butin erfolgreich durchgeführt werden<sup>8)</sup>.

Arbeitsvorschriften:

trans-3,3,6,6-Tetramethyltricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan (2): Zu 1 ml Diäthyläther-trifluorboran in 10 ml Diäthyläther werden bei Raumtemperatur in 1 h 8 g (ca. 0.12 mol) 1 getropft (Innentemp. max. 42°C). Man erhitzt 1 h unter Rückfluß und gibt 10 ml 2 n NaOH zu. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und destilliert. Nach Diäthyläther erhält man 6.6 g (83%) 96proz. (GC) 2 vom Sdp. 40-41°C/12 Torr; Rest (GC): 4% Diäthyläther; 0.4 g Rückstand.

MS (70 eV): m/e = 136 (M<sup>+</sup>, rel. Int. 38%), 121 (100), 105 (43), 93 (26), 91 (33), 79 (34), 77 (33), 41 (24), 40 (26) und 39 (20). - <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = 8.88 (s, 6H), 9.00 (s, 4H) und 9.21 ppm (s, 6H).

2-Methyl-2-(2,2-dimethylcyclopropyl)trans-hex-3-en (3): Zu 5.7 g (0.05 mol) Triäthylaluminium in 50 ml Pentan werden bei 0°C in 0.5 h 6.8 g (0.1 mol) 1 gegeben (Innentemp. ca. 5°C). Man erhitzt 1 h zum Rückfluß und gibt dann 50 ml 5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und destilliert. Nach Pentan erhält man 2.8 g vom Sdp. bis 25°C/12 Torr mit (GC) 72.4% Pentan und 27.6% 3, d. s. 0.77 g und 4.9 g 98proz. (GC) 3 vom Sdp. 55-56°C/12 Torr; 0.5 g Rückstand.

MS (70 eV): m/e = kein M<sup>+</sup>; 151 (rel. Int. < 1%), 110 (53), 95 (100), 81 (17), 67 (17), 55 (33), 41 (22) und 28 (57). - IR (unverdünnt): 3015, 978, 966 (trans-C=C) und 3050 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>Δ</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): τ = [4.68 (d, J = 13 Hz), 4.79 (d, J = 13 Hz) 2H], 8.12 (m, 2H), 9.00 (s, 6H), 9.08 (s, 6H), 9.15 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 9.61 (dd, J ca. 6 Hz u. 9 Hz; 1H) und 9.85 ppm (entartetes dd; 2H).

- 1) F. J. Weigert, R. L. Baird und J. R. Shapley, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6630 (1970).
- 2) P. Binger, G. Schroth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).
- 3) A. J. Schipperijn und J. Lukeas, Tetrahedron Lett. 1972, 231.
- 4) G. L. Closs in "Advances in Alicyclic Chemistry" Vol. I; Academic Press, New York - London 1966, p. 53. - L. J. Kricka und A. Ledwith, Synthesis 1974, 539.
- 5) P. Binger, J. McMeeking und M. J. Doyle, Publikation in Vorbereitung.
- 6) P. Binger, Synthesis 1974, 190.
- 7) B. M. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, O. A. Nesmeyanova, V. G. Kiselev, T. Yu. Rudashevskaya und B. A. Kazansky, Tetrahedron Lett. 1972, 4627.
- 8) W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566 (1967).